Einwirkung von Dicyan auf Phenoläther und Kondensation von Ketonitrilen mit aromatischen Verbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Leo Rosenthal

aus Halle a. S.

Halle a. S.
R. Paul Nietschmann Buchdruckerei
1909.

Referent: Prof. Dr. Vorländer.

Dem Andenken meiner lieben Mutter!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil . . . . . 7—16

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Dicyan auf Phenoläther: . . . . . 17—23

a) Bildung von Ketonitrilen.

b) Bildung von Diaethoxybenzil.

II. Derivate der p-Aethoxyphenylglyoxylsäure. 23–30

III. Einwirkung von Dicyan auf Biphenyl . . . . . 30—31

IV. Kondensation von Ketonitrilen mit aromatischen Verbindungen . . . . . 31—41

V. Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Benzoylcyanid und Phenolaethern . . . . . 36—41

VI. Versuche zur Kondensation von Benzoylcyanid mit Ketonen und Malonester . . . . . 41—43

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0081

Theoretischer Teil.

Bei ihren Untersuchungen über das Radikal der Benzoësäure gelangten Liebig und Wöhler[1]) durch Destillation äquivalenter Mengen Benzoylchlorid und Quecksilbercyanid zum Benzoylcyanid, dem ersten damals (1832) bekannten Ketonitril. In der Folgezeit ist die Kenntnis dieser Körperklasse nur wenig vermehrt worden.

1898 fand Claisen[2]), dass Benzoylchlorid und wasserfreie Blausäure sich unter dem Einfluss von Pyridin zu Benzoylcyanid vereinigen lassen, wobei jedoch auch ein dimolekulares Produkt gebildet wird. Von Claisen ist nur das Prinzip dieser Methode angegeben worden.

Mauthner[3]) übertrug die Reaktion auf andere Säurechloride und glaubt neuerdings gefunden zu haben, dass sie bei substituierten Säurechloriden nur unter Bildung monomolekularer Produkte verläuft.

Ferner zeigte Claisen[4]) das verschiedene Verhalten von Benzoylcyanid gegen Salzsäure in der Hitze und in der Kälte. In der Hitze verläuft die Reaktion unter Bildung von Benzoësäure:

$$C_6H_5COCN \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOH + HCN.$$

Kalte konzentrierte Salzsäure dagegen wirkt verseifend auf die Cyangruppe ein:

$$C_6H_5COCN \xrightarrow{2H_2O} C_6H_5CO.COOH + NH_3,$$

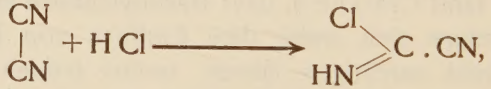
wobei das Amid der Phenylglyoxylsäure als Zwischenprodukt isoliert werden konnte.

---

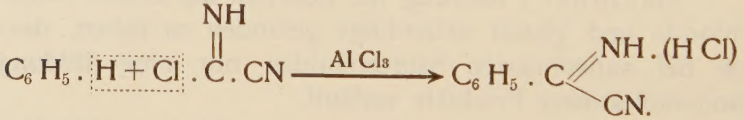
[1]) Ann. 3, 267.
[2]) B. 31, 1024.
[3]) B. 42, 190.
[4]) B. 10, 429.

Vorländer und Friedberg zeigten, dass Benzoylcyanid direkt aus Benzol entsteht, wenn man trockenes Dicyan- und Salzsäuregas auf den Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken lässt. Desgrez[1]) hatte früher bei dieser Reaktion nur Benzonitril gefunden. In Anlehnung an die von Gattermann entdeckte Aldehydsynthese ist der Mechanismus der Reaktion folgendermassen zu erklären:

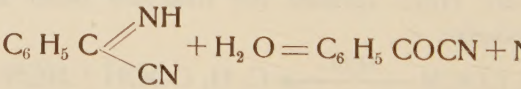
Das Gemisch von Cyan und Chlorwasserstoff verhält sich hierbei wie das hypothetische Chlorid der Cyaniminoameisensäure:



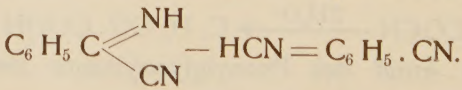
das nach Friedel-Crafts mit Benzol unter Entstehung von Iminobenzoylcyanid reagiert:



Dieses liefert in bekannter Weise bei der Zerlegung mit Wasser Benzoylcyanid und Ammoniak:



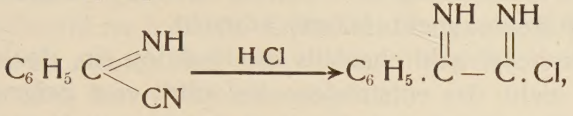
Das Benzonitril entsteht dann sekundär aus dem Iminocyanid durch Abspaltung von Cyanwasserstoff:



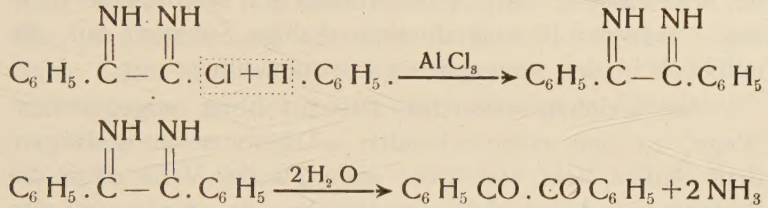
Ueberlässt man nun das Reaktionsgemisch von Iminocyanid und Benzol mit Aluminiumchlorid einige Zeit sich selbst, so bildet sich Diiminobenzil, das durch Zer-

[1]) Bull. soc. chim. (3) 13, 735.

setzung mit Wasser in Benzil übergeführt wird, d. h. es wird an die freie Cyangruppe ein weiteres Molekül Chlorwasserstoff angelagert:



und das labile Zwischenprodukt reagiert mit vorhandenem Benzol:



I.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Vorländer habe ich versucht, diese Reaktion auf Phenoläther und Diphenyl auszudehnen.

Wie aus einer Reihe von Vorversuchen hervorging erwies sich eine Temperatur von 0°—10° als die günstigste, während bei 30° und höher nur unerquickliche Harze erhalten wurden. Es gelang mir, aus Anisol p-Methoxybenzoylcyanid (F. 59,5°) und aus Phenetol p-Aethoxybenzoylcyanid (F. 42°) darzustellen. Allerdings bleiben die Ausbeuten weit hinter der Theorie zurück. Die Methoxyverbindung erhielt ich in einer Ausbeute von 14—15%, die Aethoxyverbindung von etwa 5%. Bei Benzol und Toluol verläuft die Reaktion viel glatter als bei den Phenoläthern.

Die COCN-Gruppe tritt in die Parastellung zur Alkyloxygruppe der Phenoläther, wie es ja bei jeder Friedel-Crafts'schen

Reaktion der Fall ist. Der Beweis, dass es sich tatsächlich um Ketonitrile der angegebenen Struktur handelt, wurde durch Ueberführung in die entsprechenden Säuren (Anissäure, p-Aethoxybenzoësäure) erbracht.

Diphenyl geht ebenfalls die Reaktion ein, doch gelang es mir nicht, das entstandene Ketonitril vom beigemengten Diphenyl zu befreien, weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch Anwendung kleinerer Mengen von Diphenyl bei der Synthese. Als Nebenprodukt trat hierbei eine stickstoff-, kohlenstoff- und aluminiumhaltige Substanz auf, die unlöslich in den verwendeten Lösungsmitteln war.

Im weiteren versuchte ich auf oben angegebenem Wege, zu den entsprechenden α-Diketonen zu gelangen. Beim Anisol liess sich trotz mannigfacher Variationen die Bildung von Anisil nicht verwirklichen, es wurde stets das Ketonitril erhalten. Phenetol dagegen lieferte nach dreitägigem Stehen des Reaktionsgemisches das p_2-Diaethoxybenzil (Phenetil), welches bisher noch unbekannt war. Das neue α-Diketon wurde mittels Kalilauge in die p_2-Diaethoxybenzilsäure übergeführt. Trotz vorhandener Parasubstituenten geben Phenetil und Anisil keine kristallinisch-flüssige Phase.

Als ich versuchte, zu dem Phenetil auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von Cyankalium auf p-Aethoxybenzaldehyd zu gelangen, zeigte es sich, dass dieser Aldehyd die Benzoïnkondensation nicht eingeht. Versuche von Ekekrantz und Ahlquist[1]), nach denen parasubstituierte Alkyloxygruppen die Kondensation verlangsamen oder gar hindern, scheinen das negative Resultat zu bestätigen.

Zu den neu dargestellten Benzoylcyaniden gelangte ich auch durch eine Modifikation des Liebig-Wöhlerschen Verfahrens. Unterwirft man z. B. eine Mischung von Anisoylchlorid und Quecksilbercyanid der Destillation, so tritt

---

[1]) Ark. kemi min. Geol. 3, 138, referiert im Chem. Centr. II 1908, 1688.

lediglich Verkohlung ein. Wird jedoch das Chlorid mit einem Ueberschuss von Cyanid auf 125° erwärmt, so geht die Umsetzung glatt von statten. Versuche, das p-Aethoxybenzoylchlorid nach Friedel-Crafts aus Phenetol und Phosgen darzustellen, zeigten eine merkwürdige Passivität des Phenetols, es blieb fast völlig unangegriffen.

p-Aethoxybenzoylcyanid liefert beim Verseifen nach Claisen die entsprechende Glyoxylsäure $C_2H_5OC_6H_4.COCOOH$. Zur Charakterisierung dieser Säure wurde das Phenylhydrazon und das Azin dargestellt. Letzteres geht beim Schmelzen unter Abspaltung von zwei Molekülen Kohlendioxyd in das kristallinisch-flüssige p_2-Diaethoxydibenzalazin über.

$$C_2H_5.O.C_6H_4.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}=N-N=\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}.C_6H_4.O.C_2H_5$$

$$\downarrow$$

$$C_2H_5.O.C_6H_4HC=N-N=CHC_6H_4.O.C_2H_5$$

Gegen Hydroxylamin zeigt p-Aethoxybenzoylcyanid ein wesentlich anderes Verhalten als Benzoylcyanid. Letzteres bildet damit das Oxim (V. Meyer[1]), ersteres reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung von p-Aethoxybenzhydroxamsäure, wobei Cyanwasserstoff abgespalten wird:

$$C_2H_5OC_6H_4COCN + NH_2OH$$

$$= C_2H_5.O.C_6H_4.C\begin{matrix}OH\\ \diagup\\ \diagdown\\ NOH\end{matrix} + HCN.$$

Es verhält sich demnach wie ein Säurechlorid, bei denen, wie Lossen[2]) beispielsweise am Anisoylchlorid zeigte, die Reaktion im gleichen Sinne verläuft.

---

[1]) B. 16, 822.

[2]) Ann. 175, 284.

II.

Vorländer und van der Merwe haben gefunden, dass Benzoylcyanid und Benzol sich in der Kälte bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Benzil vereinigen:

$$C_6H_5.COCN + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5CO.COC_6H_5.$$

Ich versuchte auf diesem Wege zu neuen Benzilen, besonders zu solchen von unsymmetrischer Struktur, zu gelangen. Es zeigte sich, dass Ketonitrile mit Benzol oder Phenoläther zwar reagieren, aber es verbinden sich ein Molekül Cyanid mit zwei Molekülen Benzol oder zwei Molekülen Phenoläther. Diese Reaktion vollzieht sich schon in der Kälte und es entstehen neue, gut kristallisierende Substanzen, die stickstoffhaltig sind. Ein analoges Produkt erhielt van der Merwe aus Benzoylcyanid und Benzol.

p-Methoxybenzoylcyanid und Benzol ergeben einen bei 136,5° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{17}ON$,

Benzoylcyanid und Anisol — $C_{22}H_{19}O_2N$ (F. 98°),

Benzoylcyanid und Phenetol — $C_{24}H_{23}O_2N$ (F. 119°).

Diese Substanzen zeichnen sich durch eine weitgehende Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien aus. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150°, beim zweitägigen Kochen mit mässig konzentrierter Salzsäure werden sie kaum angegriffen. Schmelzendes Alkali spaltet sie zum Teil in Benzoësäure, Anissäure (bezw. Aethoxybenzoësäure) und Ammoniak. Mit rauchender Salzsäure bei 200° entstehen Phenol, Alkyloxybenzoësäure, Ammoniak und ein roter stickstofffreier, alkalilöslicher Farbstoff, der seiner amorphen Beschaffenheit wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Sehr beständig sind die neuen Substanzen gegen Reduktionsmittel wie Natriumamalgam, Zinkstaub und Eisessig oder Natrium und Alkohol. Bei der Oxydation mit Chromsäure gelang es mir die Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$ in

Benzoësäure und Anissäure zu spalten, während Permanganat kaum angreift.

Die empirischen Formeln lassen erkennen, dass ein Molekül Ketonitril mit zwei Molekülen Phenoläther bezw. Benzol unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zusammengetreten sind; z. B.:

$$C_6H_5COCN + 2\,C_6H_5OCH_3 = C_{22}H_{19}O_2N + H_2O.$$

Ueber die Struktur lässt sich folgendes aussagen:

1. Der Stickstoff kann nicht mit einem Phenyl verbunden sein, da sich bei der Spaltung nur Ammoniak und nicht Anilin oder Anisidin bilden.
2. NH- oder NH_2-Gruppen sind durch Einwirkung von salpetriger Säure nicht nachzuweisen.
3. Die Reaktion hat am Benzolring und nicht an den Methoxygruppen der Phenoläther stattgefunden. Die Methoxyle wurden nach Zeisel bestimmt.
4. Bei der Reaktion ist die Parastellung der Phenoläther besetzt worden, da Anissäure, bezw. p-Aethoxybenzoësäure als Spaltungsstücke auftreten.

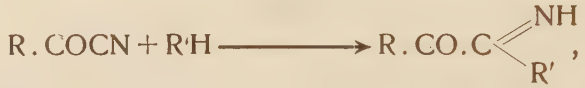
Zunächst versuchte ich die Alkylgruppen mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid abzuspalten[1]). Dabei ergab sich jedoch nur ein roter amorpher Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften, wie der bei der Einwirkung von Salzsäure erhaltene.

Mittels konzentrierter wässriger Jodwasserstoffsäure gelingt es leicht, die beiden Methyle aus der Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$ und die Aethyle aus der Verbindung $C_{24}H_{23}O_2N$ abzuspalten; gleichzeitig tritt Stickstoff als Ammoniak aus. Ich erhielt bei dieser glatt verlaufenden Spaltung beider Substanzen dieselbe weisse kristallisierte Substanz, von der Formel $C_{20}H_{18}O_2$ (F. 202°), mit charakteristischen phenolischen Eigenschaften. Dieser Körper liefert eine Acetylverbindung von der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}O_4$, die

[1]) Gattermann, B. 25, 3531.

erkennen lässt, dass in der Verbindung $C_{20}H_{18}O_2$ zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind.

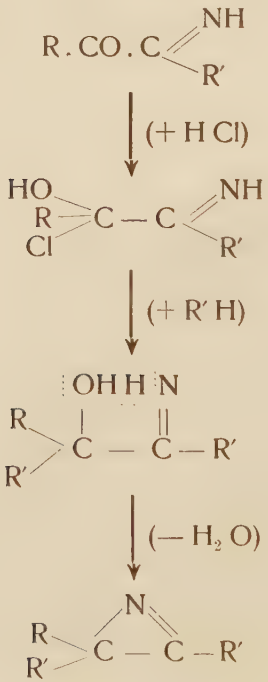
Auf Grund dieser Versuche darf man den Reaktionsverlauf vielleicht so erklären, dass primär ein Molekül Ketonitril mit einem Molekül Phenoläther ein Monoiminobenzil bildet.



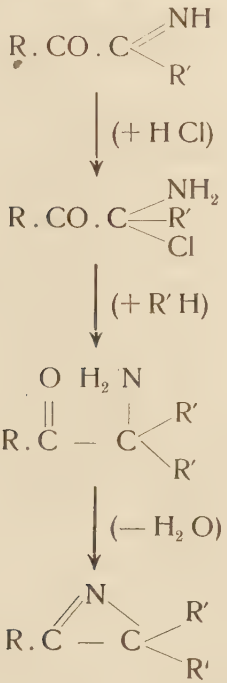
welches dann weiter mit einem zweiten Molekül Phenoläther reagiert.

Vorausgesetzt, dass keine Umlagerung stattfindet, kann man nun verschiedene Möglichkeiten berücksichtigen:

1. Die Reaktion findet am Karbonyl statt:



2. Die Reaktion erfolgt am Cyan:



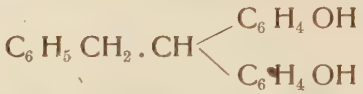
Schliesslich war auch zu berücksichtigen, dass beide Moleküle Phenoläther mit dem Karbonyl des Ketonitrils reagieren könnten unter Bildung eines Derivates des Triphenylessigsäurenitrils:

$$R.CO.CN + 2\,R'H = \begin{matrix} R \\ R' \\ R' \end{matrix} \!\!> C - CN + H_2O$$

Vorländer und van der Merwe haben jedoch nachgewiesen, dass die Verbindung aus Benzoylcyanid und zwei Molekülen Benzol nicht identisch ist mit Triphenylacetonitril.

Legt man Formulierung 2 zu Grunde, so müsste man dem von mir erhaltenen Reduktionsprodukte $C_{20}\,H_{18}\,O_2$

(S. 13) die Struktur eines $\alpha\alpha'$-Diphenyl $\alpha\alpha'$-Dioxy β-Phenyl-aethans



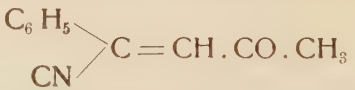
zuschreiben.

Die neue Reaktion beruht nicht auf einer allgemeinen Eigenschaft der Cyangruppe. Ich brachte Phenetol mit p-Aethoxybenzonitril und Aluminiumchlorid zusammen. Es trat jedoch keine Reaktion ein, woraus zu schliessen ist, dass man die Ketonitrile nicht durch gewöhnliche Nitrile ersetzen kann. Vorländer und Friedberg sind beim Benzonitril und Benzol zu demselben Resultate gelangt.

III.

In diesem Teile habe ich das Verhalten von Benzoylcyanid gegen Ketone und Malonester untersucht.

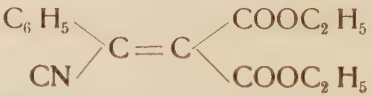
Ich unternahm die Versuche mit der Absicht, eine der Kondensation von Benzaldehyd mit Ketonen analoge Reaktion aufzufinden, die zur Bildung von Cyanbenzalaceton



führen sollte.

Diese liess sich mit Hilfe von Alkalilauge infolge der leichten Zersetzlichkeit des Cyanids nicht verwirklichen; auch Kondensationsmittel wie Chlorwasserstoff und Natrium waren ohne Erfolg.

Die Kondensationsversuche mit Malonsäurediaethylester hatten gleichfalls ein negatives Ergebnis. Trotz mannigfacher Versuchsabänderungen konnte weder die Entstehung von Benzoylmalonester noch die Bildung von Cyanbenzalmalonester



beobachtet werden.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von Dicyan auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

A. Bildung von Ketonitrilen.

Versuchsanordnung und Darstellung des Dicyans.

Gut getrocknetes Salzsäuregas und Dicyan werden in einem T-Stück vereinigt und in das Reaktionsgefäss geleitet, in dem sich der Phenoläther, mit Schwefelkohlenstoff oder wasserfreiem Aether verdünnt, befindet. Das Aluminiumchlorid wird in gepulverter Form zugegeben, und der Kolben durch ein Chlorcalciumrohr gegen den Zutritt von Feuchtigkeit geschützt. Während der ganzen Versuchsdauer wird das Reaktionsgemisch zwischen 0° und 10° gehalten, da niedrigere Temperaturen die Reaktion hemmen, während höhere nur Harze vom widerlichsten Geruche liefern.

Bei Anwendung von Aether ist ein grosser Ueberschuss von Aluminiumchlorid nötig, da es sich mit Aether verbindet, darin auflöst und sodann nicht mehr seine spezifische Wirkung hat. Ausserdem ist hierbei zu Beginn des Versuches starke Kühlung nötig, da die Lösung von Aluminiumchlorid unter Wärmeentwicklung erfolgt.

Das Cyangas stellten wir anfangs aus Quecksilbercyanid unter Zusatz von Quecksilberchlorid dar. Diese Methode ist jedoch zu kostspielig, die Entwicklungsgefässe platzen sehr häufig und man erhält einen nur ungleichmässigen Gasstrom.

Aehnliche Mängel zeigt das von Kemp[1]) empfohlene Verfahren, nach dem eine Mischung äquivalenter Mengen von gut getrocknetem Quecksilberchlorid und Cyankalium erhitzt wird. Auch hier erhält man keinen konstanten Gasstrom. Im Anfang ist die Entwicklung sehr heftig; es tritt lebhaftes Schäumen ein, Quecksilber und Quecksilberchlorid destillieren über und verstopfen oftmals die Gasleitungsrohre. Versuche, die Gasentwicklung durch Zusatz von Kaliumchlorid als Verdünnungsmittel und Mittel zur Bindung von Quecksilberchlorid, zu regulieren, hatten keinen besseren Erfolg.

Sodann versuchte ich folgende innige Mischung: 2 Teile Quecksilberchlorid, 1 Teil Kaliumcyanid und 0,25 Teile ausgeglühten Sand. Hierbei verläuft die Entwicklung etwas besser, doch platzen auch in diesem Falle sehr häufig die Entwicklungsgefässe (40 cm lange, 4 cm weite Röhren) infolge starken Schäumens der reagierenden Substanzen.

Die Darstellung von Cyan aus zwei Teilen Kupfersulfat und 1 Teil Kaliumcyanid erwies sich als die zweckmässigste. Eine mässig konzentrierte Lösung von Kupfersulfat von 70° bis 80° befindet sich in einem Kolben, in den aus einem Hahntrichter eine konzentrierte Lösung des Cyanids tropft. Das Gasentbindungsrohr dient gleichzeitig als Luftkühler zur Kondensation des Wasserdampfes. Sodann passiert das Gas einen Tropfenzähler und wird durch drei mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhren zur Trocknung geleitet. Das aus 260 gr krystallisiertem Kupfersulfat und 130 gr Kaliumcyanid gewonnene Gas reicht in der Regel für die Dauer eines Versuches (etwa 4 Stunden) aus. Die Schnelligkeit der Gasströme wird so reguliert, dass vom Chlorwasserstoff in jeder zweiten Sekunde eine Gasblase die Waschflasche passiert, während das Cyan doppelt so schnell eingeleitet wird.

---

[1]) Phil. Mag. 23 (1843), 179; referiert in Berzelius. Jahresber. 24 (1845), 84.

p-Aethoxybenzoylcyanid.

20 gr Phenetol werden in 40—50 gr trocknen Schwefelkohlenstoff gelöst, gut gekühlt und allmählich mit 50 gr wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Die Anwendung von Kupferchlorür als Kondensationsmittel war ohne Einfluss auf die Ausbeute. Nach 4—5 stündigem Einleiten der Gase wird der Versuch abgebrochen, das Reaktionsgefäss gut verschlossen und 10—15 Stunden stehen gelassen. Sodann giesst man die Reaktionsmischung auf Eis, versetzt mit Aether und hebt die Aether-Schwefelkohlenschicht ab. Nach dem Trocknen und Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibt eine Lösung des Reaktionsproduktes in überschüssigem Phenetol. Destilliert man den Phenoläther im Vakuum ab, so tritt Zersetzung ein. Nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator scheidet sich ein in gut ausgebildeten prismatischen Tafeln kristallisierender Körper aus. — Ausbeute: 1,2 gr = 5% vom angewendeten Phenetol. Wiederholt aus Petroläther umkristallisiert, schmolz das Produkt scharf bei 42°. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol usw.

Analyse:

0.1954 gr Substanz gaben 0.4902 gr CO^2 und 0.0876 gr H_2O.
0.2273 gr Substanz gaben 17,3 ccm Stickstoff bei 19.0° und 762 mm Quecksilberdruck.

Für $C_{10}H_9O_2N$

berechnet:	gefunden:
C = 68.57 %	C = 68.39 %
H = 5.14 %	H = 5.01 %
N = 8.00 %	N = 8.26 %

Für aliphatische wie aromatische Ketonitrile ist ihre leichte Polymerisationsfähigkeit charakteristisch. Zur Entscheidung, ob mono- oder polymeres Produkt vorlag, bestimmte ich das Molekulargewicht.

Molekulargewichtsbestimmung.
0.2595 gr Substanz in 17,795 gr Benzol zeigten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.404°.

Für $C_{10} H_9 O_2 N$
berechnet: 175, gefunden: 184.

Es lag also in Analogie mit den Ergebnissen Vorländers, Friedbergs und van der Merwes monomolekulares Cyanid vor.

Reaktionen:

1. Der Körper gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Grünfärbung, die beim Stehen in Blau übergeht.
2. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird Blausäure abgespalten (Nachweis als Berliner Blau). Die hinterbleibenden Kristalle hatten den Schmelzpunkt der p-Aethoxybenzoësäure (195°).
3. Beim Zusammenschmelzen mit Anilin ergibt sich eine — nach dem Umkristallisieren aus Weingeist — bei 170° schmelzende Substanz (farblose Prismen), die sich als das schon von Leuckardt[1]) aus Phenylcyanat und Phenetol dargestellte p-Aethoxybenzanilid erwies.

Da sich das p-Aethoxybenzoylcyanid aus seiner Lösung nicht quantitativ gewinnen liess, bestimmte ich die Menge des überhaupt gebildeten Ketonitrils durch Erwärmen der erhaltenen Lösung mit überschüssigem Anilin im Wasserbade. Bei Anwendung von 20 gr Phenetol zur Reaktion, ergaben sich 6,2 gr Anilid = 4,5 gr Aethoxybenzoylcyanid entsprechend 22% Ausbeute.

p-Methoxybenzoylcyanid.

Man versetzt eine Lösung von 15 gr Anisol in 50 gr Schwefelkohlenstoff allmählich unter Kühlung mit 30 gr Aluminiumchlorid. Anfangs leitet man die Gase bei 0°

[1]) J. pr. Ch. (2) 41, 313.

ein, und lässt die Temperatur nach und nach bis 16°—19° ansteigen. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün und nimmt nach zweistündigem Einleiten eine braune Farbe an. Nach halbtägigem Stehen erfolgt die Aufarbeitung wie beim Phenetolversuche beschrieben.

Beim Abdunsten des Anisols scheidet sich das Cyanid als braun gefärbte kristallinische Masse ab. Ausbeute: 2,2 gr. Aus Petroläther umkristallisiert, bildet der Körper farblose Nadeln. Schmelzpunkt 59,5°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Ketonitril die gleiche Farbreaktion wie Aethoxybenzoylcyanid. Durch Säuren oder Alkalien wird es beim Erwärmen leicht in Anissäure (F. 185°) übergeführt.

Analyse:

0.1640 gr Substanz gaben 0.4019 gr CO_2 und 0.0654 gr H_2O.
0.2298 gr Substanz gaben 16.8 ccm Stickstoff bei 10.5° und 766 mm Quecksilberdruck.

Für $C_9 H_7 O_2 N$

berechnet:	gefunden:
C = 67.08 %	C = 66.83 %
H = 4.34 %	H = 4.46 %
N = 8.70 %	N = 8.78 %

Vor Kurzem hat Mauthner[1]) den gleichen Körper nach Claisen aus p-Methoxybenzoylchlorid und Blausäure erhalten. Er gibt 63°—64° als Schmelzpunkt an.

B. Bildung von p_2-Diaethoxybenzil (Phenetil).

$C_2 H_5 . O . C_6 H_4 . CO . CO . C_6 H_4 . O . C_2 H_5$.

Es wurde in derselben Weise, wie beim p-Aethoxybenzoylcyanid angegeben, verfahren; die Dauer der Einwirkung jedoch verlängert. Nach 15 stündigem Stehen der Reaktionsmischung wurden noch 30 gr Aluminiumchlorid hinzugegeben und abermals 4 Stunden Cyangas und Chlor-

[1]) B. 42, 190.

wasserstoff eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde drei Tage, gegen Feuchtigkeit gut geschützt, stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte in bekannter Weise. Zur Zerstörung noch vorhandenen Ketonitrils wird die ätherische Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aether-Schwefelkohlenstoffs schied sich aus dem zurückbleibenden Oel ein kristallinischer Körper aus. Schmelzpunkt 135°; nach mehrmaligem Umkristallisieren 148.5°—149°. Der erhaltene Körper bildet langgestreckte mikroskopische (tetragonale?) Prismen von silberweisser Farbe. Ausbeute: 5% vom angewandten Phenetol.

Analyse:

0.1139 gr Substanz gaben 0.3020 gr CO_2 und 0.0611 gr H_2O.

Für $C_{18}H_{18}O_4$

berechnet:	gefunden:
C = 72.48 %	C = 72.31 %
H = 6.04 %	H = 6.01 %

Diese Synthese ist deshalb bemerkenswert, weil es auf dem gewöhnlichen Wege nicht gelingt das Phenetil darzustellen:

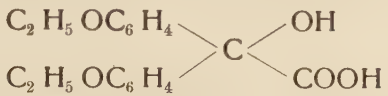
Eine alkoholische Lösung von 1 gr p-Aethoxybenzaldehyd (aus der Bisulfitverbindung dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt) wurde mit einer Lösung von 2 gr Kaliumcyanid in 4 gr Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann unter Schütteln und Reiben der Glaswände abgekühlt. Es zeigte sich, dass keine Benzoïnkondensation eingetreten war, und diese liess sich auch nicht durch Verlängerung der Kochdauer oder Variation in den Mengen der Reagenzien erzielen.

Ekekrantz und Ahlquist[1]) haben beim Anisaldehyd gefunden, dass die Reaktion sehr bald zum Stillstand kommt, dass p-Oxybenzaldehyd die Kondensation überhaupt nicht eingeht.

[1]) l. c.

Das oben beschriebene Phenetil, dass sicher frei von Benzoïn ist, gibt mit konzentrierter Schwefelsäure keine Rotfärbung, ein Beweis für die von Bamberger[1]) ausgesprochene Ansicht, dass nur ein Gemisch von Diketon und Benzoïn diese Färbung zeigt.

p_2-Diaethoxybenzilsäure.



Die Umwandlung des Diaethoxybenzils in die Benzilsäure geht nach der von H. von Liebig[2]) gegebenen Vorschrift glatt von statten. Man erhitzt eine Mischung von 0.5 gr Diketon, 1 gr Kaliumhydroxyd, 3 gr Wasser und 5 ccm Alkohol $^1/_4$ Stunde im Wasserbade und versetzt sodann mit Wasser bis zur Lösung des Niederschlages. Die filtrierte Lösung gibt nach dem Ansäuern eine Fällung von p_2-Diaethoxybenzilsäure, die nach zweistündigem Stehen abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert wird. Schmale Prismen mit abgeschrägter Basis. Schmelzpunkt 201°—202°. Mit konzentrierter Schwefelsäure intensive Rotfärbung.

II. Derivate der p-Aethoxyphenylglyoxylsäure.

a) Darstellung von p-Aethoxybenzoylchlorid.

Zunächst versuchte ich das Chlorid nach Friedel-Crafts aus Phenetol und Phosgen darzustellen. Der Versuch verlief negativ. — 10 gr Phenetol werden in 20 gr Schwefelkohlenstoff gelöst, gekühlt und mit einem Ueberschuss von Phosgen (20 gr) versetzt. Man versetzt die Lösung nach und nach mit 25 gr Aluminiumchlorid und verbindet das

[1]) B. 32, 1809.

[2]) B. 41, 1644; vgl. auch H. J. von Liebig, Dissertation Halle 1904.

Reaktionsgefäss sofort mit einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr. — Es entwickelte sich kein Chlorwasserstoff, eine Reaktion trat selbst beim Erwärmen nicht ein. Beim Eintragen in Eiswasser erhielt ich neben Phenetol nur übelriechende Schmieren, aus denen sich kein Produkt isolieren liess. Das gleiche Resultat ergab sich bei der Verwendung von Aether als Lösungsmittel.

Folgendes Verfahren, das aus dem Schema ersichtlich ist, führte mich glatt zum Ziel:

$$C_2H_5OC_6H_4.NH_2$$
$$\downarrow$$
$$C_2H_5OC_6H_4.CN$$
$$\downarrow$$
$$C_2H_5OC_6H_4.COOH$$
$$\downarrow$$
$$C_2H_5OC_6H_4.COCl.$$

p-Aethoxybenzonitril stellte ich nach Pinner[1]) durch Diazotieren von p-Phenetidin und Spalten der Diazoverbindung nach Sandmeyer mittels Kupfercyanür dar. Aus 50 gr Phenetidin erhielt ich 44 gr Nitril. Zur Verseifung werden 50 gr Nitril mit überschüssiger 25 proz. Kalilauge 15 Stunden am Rückflusskühler im Kupferkolben gekocht, bis die Ammoniakentwicklung beendet ist. Beim Ansäuern fällt die p-Aethoxybenzoësäure aus und ist nach dem Trocknen zur Weiterverarbeitung verwendbar. Ausbeute: 53 gr.

Man mischt molekulare Mengen von Säure und Phosphorpentachlorid in einem Fraktionskolben und erhitzt nach Ablauf der Reaktion auf dem Wasserbade bis zu beendeter Chlorwasserstoffentwicklung. Die weitere Darstellung erfolgt nach der von Schoonjans[2]) für Anisoylchlorid angegebenen

[1]) Pinner; B. 23, 2953.

[2]) Bull. royale Belgique (3) 33, 810; referiert C. 1897 (II), 616.

Vorschrift. Man saugt bis zur Entfernung des Phosphoroxychlorids einen gutgetrockneten Luftstrom durch die Flüssigkeit, wobei es sich empfiehlt, den Kolben auf 30° anzuwärmen. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert, da bei der Destillation unter normalem Druck Verkohlung eintritt und nur ein geringer Teil des Chlorids (5—6%) erhalten wird. — Die gleiche Beobachtung machte Lossen[1]) beim Anisoylchlorid. —

Kp_{11}: 140°. Kp_{16}: 143,5°. Kp_{763}: 265°.

Aus 12 gr Säure ergeben sich 13 gr Chlorid. p-Aethoxybenzoylchlorid bildet eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur zu weissen filzigen Nadeln erstarrt; Schmelzpunkt 23,5°. Im Geruch ist es dem Benzoylchlorid ähnlich, geht schon nach kurzem Stehen an der Luft in p-Aethoxybenzoësäure (F. 195°) über.

b) Darstellung von Ketonitrilen aus Säurechloriden durch Quecksilbercyanid.

Das Liebig-Wöhlersche Verfahren zur Gewinnung von Benzoylcyanid ist nicht ohne weiteres auf seine Derivate zu übertragen. Erhitzt man z. B. p-Methoxybenzoylchlorid mit Quecksilbercyanid, so tritt unter starkem Schäumen Verkohlung ein. Beim Erwärmen der beiden Komponenten auf 125°—130° vollzieht sich die Reaktion dagegen glatt.

p-Aethoxybenzoylcyanid.

Eine Mischung von 17 gr Aethoxybenzoylchlorid und 25 gr Quecksilbercyanid (Ueberschuss) wird in einem Kolben bei aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Schwefelsäurebade unter häufigem Umschütteln auf 125°—130° erwärmt. Bei 100° beginnt sich die Masse zu färben und nimmt mit steigender Temperatur eine dunkelgrüne Farbe an. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion in der Regel beendet;

[1]) A. 175, 284.

der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten mehrmals mit Aether extrahiert, und der Aetherrückstand, welcher stark quecksilberchloridhaltig ist, aus Petroläther, worin $HgCl_2$ völlig unlöslich ist, mehrmals umkristallisiert. Ausbeute: 12 gr Ketonitril. Die Theorie verlangt 16 gr.

Das auf diesem Wege gewonnene Cyanid hat die auf Seite 20 beschriebenen Eigenschaften. Die Identität beider Präparate wurde ferner bewiesen durch:

die Mischprobe (je 1 Teil beider Produkte verrieben ergaben den Schmelzpunkt 42°)

und durch die Kristallisationsprobe (die Kristalle beider Präparate wuchsen nach dem Schmelzen ohne Grenzzone ineinander).

p-Methoxybenzoylcyanid.

Aus 30 gr Chlorid und 40 gr fein gepulvertem Quecksilbercyanid erhielt ich unter oben beschriebenen Bedingungen 20 gr reines Ketonitril = 71% Ausbeute.

Schmelzpunkt: 60°. Die weiteren Eigenschaften sind dieselben wie auf Seite 21 beschrieben.

p-Aethoxyphenylglyoxylsäure.

$C_2H_5O.C_6H_4CO.COOH$.

Diese Säure wurde nach Claisen[1]) durch Verseifen des p-Aethoxybenzoylcyanids mit rauchender Salzsäure erhalten. — 3 gr Cyanid werden mit 20 gr Salzsäure in ein Einschmelzrohr eingeschlossen. Nach dreitägigem Stehen ist alles Nitril in Lösung gegangen und die Verseifung beendet. Unter gewissen, nicht präzisierbaren Bedingungen schied sich die Säure in den Röhren in wohlausgebildeten Kristallen aus. Beim Oeffnen herrscht gewöhnlich nur ein geringer Druck. Man spült den Inhalt mit Wasser heraus, äthert wiederholt aus, und lässt den Aether verdunsten. Die oft ölig hinterbleibende Säure, die jedoch leicht in Eis

[1]) B. 10; 430, 845.

erstarrt, wird aus Wasser umkristallisiert und zeigt den Schmelzpunkt 52°. Ausbeute: fast quantitativ. Farblose Prismen mit schiefer Basis. Aus Alkohol fällt die Säure stets ölig aus.

Da nun alle bekannten Glyoxylsäuren aus Wasser mit Kristallwasser kristallisieren, so war mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass der gefundene Schmelzpunkt der des Hydrates ist. Durch Erhitzen auf 100° gelingt es nicht, die wasserfreie Säure zu erhalten, während die von Bouveault[1]) dargestellte Methoxyphenylglyoxylsäure dieses Verhalten nicht zeigt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus trockenem Benzol wird sie wasserfrei erhalten. Schmelzpunkt 125° und Gasentwicklung. Wahrscheinlich geht die Säure beim Schmelzen in Analogie mit anderen Glyoxylsäuren unter Kohlendioxydabspaltung in p-Aethoxybenzaldehyd über.

$$C_2H_5OC_6H_4COCOOH \longrightarrow C_2H_5OC_6H_4.CHO + CO_2.$$

Analyse der wasserfreien Säure:

0.1879 gr Substanz verbrauchten 13,74 ccm Barytwasser (f = 0.0709), entsprechend 0,974 ccm $^1/_1$ Normallösung. Indikator: Phenolphtaleïn.

Aequivalentgewicht für $C_{10}H_{10}O_4$
berechnet: 194, gefunden: 192,8.

0.1954 gr Substanz gaben 0.4902 gr CO_2 und 0.0876 gr H_2O.

Für $C_{10}H_{10}O_4$

berechnet:	gefunden:
C = 68.57 %	C = 68.39 %
H = 5.14 %	H = 5.01 %

Reaktionen:

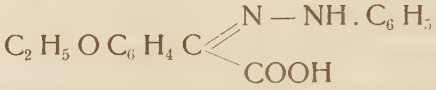
Die Säure reduziert, wie viele Ketonsäuren, ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

In thiophenhaltigem Benzol gelöst, gibt sie mit konzentrierter Schwefelsäure intensive Rotfärbung, die beim

[1]) C. r. 122, 1492.

Zusatz von Wasser verschwindet. Nach längerem Stehen geht die rote Farbe in blau-violett über.

Phenylhydrazon-p-aethoxyphenylglyoxylsäure.



Die Phenylhydrazone der Glyoxylsäuren bilden charakteristische, in Wasser fast unlösliche Körper, die häufig zum Nachweis dieser Säuren benutzt werden.

1 Mol. p-Aethoxyphenylglyoxylsäure wird in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss ($1^1/_2$ Mol.) einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt. Nach einer halben Stunde ist die Kondensation beendet, der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Lange gelbe Nadeln; Schmelzpunkt: 153° und Zersetzung. Ausbeute: quantitativ.

Analyse:

0.2715 gr Substanz gaben 22,9 ccm Stickstoff bei 11° und 759 mm Quecksilberdruck.

Für $C_{16}H_{16}O_3N_2$

berechnet: N = 9.86 %, gefunden: N = 10.04 %.

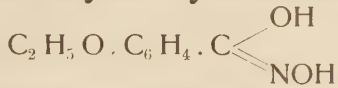
p_2-Diaethoxydibenzalazin-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure.

Die Verbindung wurde nach Bouveault[1]) dargestellt: Man löst ein Mol. p-Aethoxyphenylglyoxylsäure in zwei Mol. Soda, versetzt mit einer wässerigen Lösung von etwa 0.75 Mol. Hydrazinsulfat und kocht die Mischung auf. Beim Ansäuern nach dem Erkalten erhält man einen Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen abgesaugt wird. Aus Alkohol hellgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 173°

[1]) C. r. 122, 1491.

und lebhafte Gasentwicklung. Das Zersetzungsprodukt hatte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 170° und war enantiotrop kristallinisch-flüssig. Die Dicarbonsäure war unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das Azin des p-Aethoxybenzaldehyds übergegangen. Bei der entsprechenden Methoxyverbindung hat Bouveault die gleiche Beobachtung gemacht.

p-Aethoxybenzhydroxamsäure.



Versuche, das Oxim des Ketonitrils auf dem üblichen Wege zu gewinnen, hatten nicht das beabsichtigte Resultat.

1 gr Cyanid wird in Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Hydroxylamin (Hydroxylaminhydrochlorid + äquivalente Menge Soda) versetzt. Es entwickelt sich sofort Cyanwasserstoff, deutlich nachweisbar durch Geruch und Reaktion. Nach dreitägigem Stehen hatten sich geringe weisse Flocken ausgeschieden, die beim vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure verschwanden. Beim Ansäuern fällt ein weisser flockiger Niederschlag aus, der aus Alkohol in weissen glänzenden Blättchen kristallisiert. Schmelzpunkt: 152°—153°. Das Schmelzen findet unter lebhafter Gasentwicklung statt.

Analyse:

0.1538 gr Substanz gaben 0.3382 gr CO_2 und 0.0878 gr H_2O.
0.1966 gr Substanz gaben 13,18 ccm Stickstoff bei 11,5° und 762 mm Quecksilberdruck.

Für $C_9H_{11}O_3N$

berechnet:	gefunden:
C = 59,67 %	C = 59,98 %
H = 6,27 %	H = 6,39 %
N = 7,73 %	N = 8,00 %

Reaktionen:

Der Körper reduziert ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrot-violette Färbung, ist in

Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslich. In Soda oder Natronlauge löst er sich glatt auf. Die Analyse und die Reaktionen lassen erkennen, dass vermutlich eine Hydroxamsäure gebildet worden ist nach der Gleichung:

$$C_2H_5OC_6H_4COCN + NH_2OH = C_2H_5OC_6H_4C(OH)(NOH) + HCN.$$

III. Einwirkung von Dicyan auf Diphenyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Man löst 5 gr Diphenyl in 30 gr Schwefelkohlenstoff und gibt 15 gr Aluminiumchlorid hinzu. Der Versuch wird bei Zimmertemperatur durchgeführt und nach zwei Stunden abgebrochen. Es trat Reaktion ein, jedoch gelang es mir nicht, das Reaktionsprodukt, das nach wiederholtem Umkristallisieren unscharf zwischen 60° und 70° schmolz, vom unveränderten Biphenyl zu befreien. Das Ketonitril war indes entstanden, wie aus folgenden Reaktionen hervorgeht:

1. Kocht man das Produkt mit wässriger Kalilauge und filtriert sodann, so gibt das Filtrat nach dem Ansäuern einen Niederschlag von p-Phenylbenzoësäure. (F. 224°.) Im Filtrat der Säure liess sich Blausäure durch Berlinerblaureaktion nachweisen.
2. Bei der Kondensation mit Anilin ergab das Reaktionsprodukt p-Phenylbenzanilid. Schmelzpunkt 217°. Das überschüssige Anilin wurde durch Säure, das Diphenyl durch Waschen mit Alkohol entfernt.

Verlängert man die Versuchsdauer und lässt das Reaktionsprodukt längere Zeit stehen, so kann das Diphenyl ebensowenig vollständig zur Reaktion gebracht werden.

Das Diketon zu erhalten, gelang nicht, es wurde stets nur Ketonitril gebildet.

Aethert man das mit Wasser zerlegte Reaktionsprodukt aus, so scheidet sich stets ein fester Körper von grüner Farbe in der Zwischenschicht aus. Er enthält Aluminium, Kohlenstoff und Stickstoff, jedoch keine Cyangruppe. Das amorphe Produkt ist in allen versuchten Lösungsmitteln, selbst in heisser Salzsäure, unlöslich. Konzentrierter Schwefelsäure erteilt es eine rote Färbung und löst sich schliesslich unter Zersetzung (Gasentwicklung) in der Säure auf. Auf die nähere Untersuchung dieses Körpers bin ich nicht eingegangen.

Im weiteren versuchte ich die Cyangasreaktion auf Dimethylanilin und Phenol zu übertragen. In beiden Fällen konnte ich ausser harzigen Produkten keinerlei Reaktionsprodukte feststellen. Ergebnislos waren auch die Versuche, bei denen wasserfreies Chlorzink als Kondensationsmittel verwendet wurde.

Versuche, das Anisil in analoger Weise wie das Phenetil zu erhalten, hatten kein Ergebnis. Bei allen Reaktionen entstand lediglich das Ketonitril, trotz mannigfacher Modifikationen in Versuchsdauer, Temperatur und Mengenverhältnissen der Reagenzien.

IV. Kondensation von Ketonitrilen mit aromatischen Verbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Ich liess Aluminiumchlorid auf die Lösung gleicher Moleküle Ketonitril und Phenolaether wirken. Es resultierten jedoch nur Harze, aus denen sich kein kristallisierendes Produkt gewinnen liess. Besseren Erfolg hatte ich bei Anwendung von zwei Moleküle Benzol bezw. Phenoläther auf ein Molekül Ketonitril.

p-Methoxybenzoylcyanid und Benzol. Verbindung $C_{21}H_{17}ON$.

Man löst 12 gr Cyanid in 40 gr Benzol (Ueberschuss, dient gleichzeitig als Lösungsmittel) und kühlt ab. Zu der Lösung werden allmählich, derart dass keine beträchtliche Temperaturerhöhung stattfindet, 25 gr feingepulvertes Aluminiumchlorid gegeben. Es tritt sehr bald Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach beendetem Eintragen wird der Kolben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen und zwei Tage sich selbst überlassen. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt in der üblichen Weise; die ätherische Lösung wird mit Natronlauge zur Entfernung unveränderten Cyanids gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein stark gelb-rot gefärbtes Oel, das beim Stehen bald kristallinisch in rhombischen Tafeln, die oft zu Zwillingen verwachsen sind, erstarrt. Sie sind meistens durch ein schmieriges Oel verunreinigt, das sich durch Waschen mit Petroläther entfernen lässt. Verarbeitet man nur die Lösung des Reaktionsproduktes, indem man vom aluminiumchloridhaltigen Bodenkörper abgiesst, so ergibt sich das Produkt sofort schmierenfrei, wenngleich in geringerer Ausbeute. Der erhaltene Körper ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Aus Alkohol kristallisiert er in weissen Nadeln. Schmelzpunkt: 136,5°—137°. Ausbeute: 6,5 gr.

Das stickstoffhaltige Reaktionsprodukt gibt mit konzentrierter Schwefelsäure intensive Violettfärbung.

Wurde die oben beschriebene Reaktion in der Wärme (bei 50°) ausgeführt, so erhielt ich fast nur ein dickes Oel, das nicht erstarrte und nicht weiter untersucht wurde. Die Ausbeute an kristallisiertem Produkt betrug hierbei etwa 1,4 gr.

Analyse:

I. 0.1508 gr Substanz gaben 0.4642 gr CO_2 und 0.0789 gr H_2O.
II. 0.1534 gr Substanz gaben 0.4734 gr CO_2 und 0.0788 gr H_2O.

III. 0.2115 gr Substanz gaben 9.0 ccm Stickstoff bei 12,0° und 744 mm Quecksilberdruck.

IV. 0.2044 gr Substanz gaben 8.3 ccm Stickstoff bei 10.9° und 759 mm Quecksilberdruck.

Gefunden: C = 83.96 % (I); 84.16 % (II)
H = 5.82 % (I); 5.71 % (II)
N = 4.92 % (III); 4.82 % (IV)

Für $C_{21} H_{17} ON$ berechnet:
C = 84.28 %
H = 5.68 %
N = 4.68 %.

Molekulargewichtsbestimmung.

0.2494 gr Substanz in 19.968 gr Benzol zeigten eine Gefrierpunktsdepression um 0.223°.

Molekulargewicht für $C_{21} H_{17} ON$:
berechnet: 299, gefunden: 285.

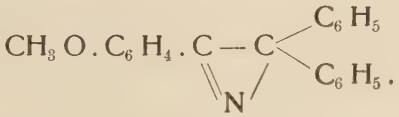
Der Körper ist demnach monomolekular. Zur Entscheidung, ob das Methoxyl des Anisols intakt geblieben ist, wurde die Alkoxygruppe quantitativ bestimmt.

Bestimmung der Methoxygruppe nach Zeisel.

0.2478 gr Substanz gaben 0.1754 gr Jodsilber.

Gefunden: CH_3 = 4,51 %, berechnet: CH_3 = 5,02 %.

Auf Grund der im theoretischen Teil dargelegten Betrachtungen wäre dem Körper folgende Struktur zuzuschreiben:



Benzoylcyanid und Anisol.
Verbindung $C_{22} H_{19} O_2 N$.

Benzoylcyanid wurde durch Destillation von gleichen Gewichtsmengen Quecksilbercyanid und Benzoylchlorid

gewonnen. Das rohe Ketonitril wurde mit heissem Wasser, bis zum Verschwinden jeder Reaktion mit Schwefelwasserstoff gewaschen, erstarren gelassen, getrocknet und aus Ligroïn umkristallisiert.

7 gr trocknes Benzoylcyanid und 13 gr Anisol werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt. Unter häufigem Umschütteln fügt man 20 gr Aluminiumchlorid hinzu, wobei man die Temperatur nicht über 20° steigen lässt. Die Chlorwasserstoffentwicklung ist hier besonders heftig und die Lösung färbt sich bald dunkelrot. Nach beendetem Eintragen scheidet sich das Reaktionsprodukt als braunrote Masse ab, während die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Man lässt diese unter Fernhaltung von Feuchtigkeit noch einen Tag stehen und verarbeitet in bekannter Weise. Das Reaktionsprodukt hinterbleibt nach dem Abdampfen des Aethers als gelbrot gefärbte kristallinische Masse, die wiederholt mit Petroläther verrieben wird, bis er farblos abläuft. Die Verbindung wird auf diese Weise in ziemlich reiner Form in nahezu farblosen Kristallen erhalten. Ausbeute: 16 gr. Aus Methylalkohol kurze Stäbchen; Schmelzpunkt 98°. Der Körper ist leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, schwerer in Eisessig. Das Produkt bildet sehr leicht unterkühlte Schmelzen und fällt aus Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff ölig aus. In unreinem Zustande färbt es sich an der Luft rot.

Die Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure ist bei dieser Verbindung orange-rot.

Analyse:

I. 0.1447 gr Substanz gaben 0.4249 gr CO_2 und 0.0762 gr H_2O.

II. 0.1485 gr Substanz gaben 0.4357 gr CO_2 und 0.0749 gr H_2O.

III. 0.2298 gr Substanz gaben 8.6 ccm Stickstoff bei 10,0° und 754 mm Quecksilberdruck.

IV. 0.2251 gr Substanz gaben 8.2 ccm Stickstoff bei 8.2° und 753 mm Quecksilberdruck.

Gefunden: C = 80.08 % (I); 80.02 % (II)
H = 5.85 % (I); 5.64 % (II)
N = 4.42 % (III); 4.31 % (IV)

Für $C_{22}H_{19}O_2N$ berechnet:
C = 80.24 %
H = 5.78 %
N = 4.25 %

Molekulargewichtsbestimmung.

0.2969 gr Substanz ergaben in 21,335 gr Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.208°.

Molekulargewicht.

Gefunden: 340, berechnet: 329.

Bestimmung der Methoxygruppen nach Zeisel.

0.3502 gr Substanz ergaben 0.4717 gr Jodsilber.

Gefunden: CH_3 = 8.59 %, berechnet: CH_3 = 9.12 %
für 2 CH_3 in $C_{22}H_{19}O_2N$.

Benzoylcyanid und Phenetol.
Verbindung $C_{24}H_{23}O_2N$.

Man löst 10 gr Benzoylcyanid und 20 gr Phenetol in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, kühlt auf 0° ab und versetzt mit 25 gr Aluminiumchlorid. Darstellung und Verarbeitung wie oben beschrieben.

Ausbeute: 14 gr. Das Produkt kristallisiert aus Aethylalkohol in kurzen Prismen mit spitzer Pyramide. Schmelzpunkt 119,5°. Mit konzentrierter Schwefelsäure orange-rote Färbung. Wie die Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$, zeigt auch diese homologe Verbindung die Eigenschaft, in unreinem Zustande sich an der Luft rot zu färben.

Analyse:

0.1663 gr Substanz gaben 0.4915 gr CO_2 und 0.0982 gr H_2O.
0.2470 gr Substanz gaben 8,3 ccm Stickstoff bei 7,1° und 759 mm Quecksilberdruck.

Für $C_{24}H_{23}O_2N$

berechnet:	gefunden:
C = 80.82 %	C = 80.60 %
H = 6.42 %	H = 6.61 %
N = 3.87 %	N = 4.07 %

p-Nitrobenzoylcyanid und Phenetol.

p-Nitrobenzoylcyanid wurde nach Zimmermann[1]) durch Erhitzen des aus Benzoylcyanidoxim und gasförmiger salpetriger Säure erhaltenen Reaktionsproduktes dargestellt. — Aus 3 gr Cyanid, 4 gr Phenetol und 6 gr Aluminiumchlorid erhielt ich eine gelbe Verbindung, die aus Aether in büschelförmig angeordneten Nadeln kristallisiert. Schmelzpunkt 134°. Die Ausbeute war jedoch so gering, dass der Körper nicht analysiert werden konnte.

p-Aethoxybenzonitril und Phenetol.

2,8 gr p-Aethoxybenzonitril und 4,8 gr Phenetol werden in trocknem Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung mit 10 gr Aluminiumchlorid versetzt. Es tritt alsbald Trennung in eine untere dunkelrot gefärbte Schicht und eine obere farblose ein. Erstere enthielt eine Phenetol-Aluminiumchloridverbindung, letztere unverändertes Nitril. Auch durch Erwärmen liess sich keine Reaktion herbeiführen.

V. Untersuchung der Reaktionsprodukte aus Benzoylcyanid und Phenoläthern.

Zur näheren Untersuchung verwendete ich hauptsächlich die Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$, ihrer leichten Darstellbar-

[1]) J. pr. Ch. (2) 66, 383.

keit wegen. Die beiden anderen Produkte zeigen ganz das gleiche Verhalten.

Einwirkung von Salzsäure.

a) Beim zweitägigen Kochen von 0.5 gr Substanz mit 50 ccm Salzsäure (1 : 1) fand keine Einwirkung statt, selbst dann nicht als der Körper in Eisessig gelöst, und zwei Tage lang trockener Chlorwasserstoff in der Siedehitze eingeleitet wurde.

b) 3 gr Substanz wurden mit 30 ccm rauchender Salzsäure 6 Stunden lang auf 200° im geschlossenen Rohr erhitzt. Der Röhreninhalt, der aus einer hellgelben Flüssigkeit und einem braunroten Körper besteht, wird mit Wasser verdünnt und die saure Flüssigkeit ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt Phenol, das als Tribromphenol (F. 93°), durch Liebermannsche Reaktion und Eisenchloridfärbung sicher nachgewiesen wurde, neben geringen Mengen Benzoësäure. — Der ausgeschiedene amorphe Körper ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ferner in Natronlauge, aus der er durch verdünnte Säuren wieder abgeschieden wird. Er ist stickstofffrei, liess sich jedoch nicht kristallisieren, da er aus allen versuchten Lösungsmitteln als amorphes Harz wieder ausfällt. — Die saure Flüssigkeit entwickelt beim Uebersättigen mit Alkalilauge Ammoniak in grosser Menge. — Ebenso verhält sich der Körper bei sechsstündigem Erhitzen seiner Lösung in mit Chlorwasserstoff gesättigten Eisessig auf 200°.

Einwirkung von Alkalien.

Durch Kochen mit wässriger Kalilauge (1 : 10) tritt bei allen drei untersuchten Substanzen keine Veränderung ein. Die Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$ wird selbst beim fünfstündigen Erhitzen mit 30 prozentiger alkoholischer Kalilauge auf 150° im geschlossenen Rohr kaum angegriffen. Neben geringen

Mengen Ammoniak konnten nur Spuren von Benzoësäure nachgewiesen werden.

Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entweichen stark empyreumatische Dämpfe, in denen wenig Ammoniak enthalten ist. Die Dämpfe verdichtet, ergaben ein gelbes Oel, in dem kein Amin, weder Anilin noch Anisidin, nachgewiesen werden konnte.

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

a) 0,5 gr Substanz werden in reinem Aceton gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Permanganat in Aceton versetzt. Nach vier Tagen wurde vom abgeschiedenen Mangandioxyd filtriert, stark mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurden 0,45 gr unveränderter Körper wiedergewonnen.

b) Man löst 1 gr Substanz in Eisessig, versetzt mit etwas Wasser und fügt nach und nach 3 gr Chromsäure hinzu. Nach drei Stunden wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Säuren wurden dem Aether mit Natronlauge entzogen. Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern einen Niederschlag von Säuren (0,6 gr), Schmelzpunkt 154°—163°. Durch Kristallisation aus Wasser liess sich die schwerer lösliche Anissäure von der Benzoësäure trennen. Beide wurden durch ihre Schmelzpunkte identifiziert.

Verhalten gegen Reduktionsmittel.

a) Durch Zinkstaub und Eisessig wird die Substanz selbst nach mehrstündigem Reduzieren in der Hitze kaum angegriffen, ebensowenig durch Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol.

b) Endlich gelang es mir, durch siedende Jodwasserstoffsäure zu einem Abbauprodukt zu kommen.

Man erhitzt eine Mischung von 6 gr Substanz mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure (1.17 spez. Gew.) drei Stunden

am Rückflusskühler zum Sieden. Die Reaktion ist beendet, sobald sich grössere Mengen von Kristallen in der Flüssigkeit auszuscheiden beginnen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Reduktionsprodukt abfiltriert, in Aether gelöst und mit schwefliger Säure zur Entfernung des Jods gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt es als farbloses Oel, das nach kurzer Zeit im Vakuumexsikkator erstarrt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Aether, sehr schwer in Petroläther, fast unlöslich in Benzol. Zur Reindarstellung kocht man es mehrmals mit Benzol aus und kristallisiert aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn um. Schmelzpunkt 202°; farblose sechsseitige Blättchen. · Ausbeute: 4 gr.

Die Verbindung ist stickstofffrei, löst sich in heisser verdünnter Natronlauge auf und wird daraus durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Mit Eisenchlorid gibt das Reduktionsprodukt eine braunrote Färbung, konzentrierter Schwefelsäure erteilt es beim gelinden Erwärmen eine orange-rote Farbe. Eine Ketongruppe liess sich durch Phenylhydrazin nicht nachweisen.

Analyse:

0.1491 gr Substanz gaben 0.4515 gr CO_2 und 0.0841 gr H_2O.
0.1474 gr Substanz gaben 0.4468 gr CO_2 und 0.0847 gr H_2O.

Gefunden: C = 82.59 %; 82.68 %
H = 6.31 %; 6.42 %.

Für $C_{20}H_{18}O_2$ berechnet sich:
C = 82.96 %
H = 6.20 %

Molekulargewichtsbestimmung.

0.2369 gr Substanz erniedrigten den Schmelzpunkt von 18.932 gr Phenol (K = 7,2) um 0.343°.

Molekulargewicht für $C_{20}H_{18}O_2$.

Gefunden: 270.4, berechnet: 290

Die Verbindung $C_{19}H_{17}ON$ lieferte bei gleicher Behandlung einen bei 142° schmelzenden stickstofffreien Körper,

der in Nadeln kristallisiert und nicht weiter untersucht wurde.

Die Verbindung $C_{24}H_{23}O_2N$ ergab den oben beschriebenen Körper $C_{20}H_{18}O_2$; d. h. auch bei dieser Substanz verlief die Reaktion unter Abspaltung der Alkylgruppen als Jodalkyl unter gleichzeitigem Ersatz durch Wasserstoff und Substitution des Stickstoffs durch 3 Atome Wasserstoff.

Acetylierung des Reduktionsproduktes.

$C_{20}H_{16}O_2(COCH_3)_2$.

Man kocht 0,5 gr Substanz mit 1 gr wasserfreiem Natriumacetat und 4 gr Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zerlegt, die entstandene Lösung mit Soda neutralisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand ist zunächst ölig, erstarrt jedoch bald im Vakuum. Ausbeute: 0.5 gr.

Das Rohprodukt (F. 45°—58°) wird wiederholt zur Reinigung mit Petroläther ausgekocht und aus Methylalkohol + wenig Wasser umkristallisiert. Farblose Blättchen; Schmelzpunkt 129°—130°.

Analyse:

0.1383 gr Substanz gaben 0.3915 gr CO_2 und 0.0715 gr H_2O.

Für $C_{20}H_{16}O_2(COCH_3)_2$

berechnet:	gefunden:
C = 77.0 %	C = 77.20 %
H = 5.60 %	H = 5.78 %

Weitere Spaltungsversuche.

Gattermann[1]), Auwers[2]) u. a. haben nachgewiesen, dass sich aus vielen alkoxylsubstituierten Benzolderivaten, die Alkylgruppen durch Aluminiumchlorid unter Bildung

[1]) B. 25, 3531.

[2]) B. 36, 3890. B. 40, 3514.

von Phenolkörpern abspalten lassen. Dieses Verfahren auf meine Reaktionsprodukte anzuwenden gelang nicht.

Beim Erhitzen in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid trat selbst nach mehreren Stunden keine Reaktion ein. Sodann verrieb ich 1 gr Substanz mit 3 gr $AlCl_3$ aufs Innigste und erhitzte die Mischung auf 100°. Es ergab sich ein roter Farbstoff, dessen alkoholische Lösung sich mit Eisenchlorid dunkelrot färbt. Seiner amorphen Beschaffenheit wegen konnte er nicht weiter untersucht werden.

Schliesslich unternahm ich noch Versuche, um über die Art der Stickstoffbindung Näheres festzustellen.

Ich liess gasförmige salpetrige Säure einige Stunden lang auf die Lösung des Körpers in Eisessig wirken. Sowohl in der Kälte als in der Hitze blieb er völlig unangegriffen.

Des weiteren erhitzte ich eine Lösung von 1 gr Substanz in 10 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 gr Natriumacetat mehrere Stunden zum Sieden. Es trat auch in diesem Falle keine Reaktion ein, woraus zu schliessen ist, dass die Verbindung keine NH- oder NH_2-Gruppe enthält.

VI. Versuche zur Kondensation von Benzoylcyanid mit Ketonen und Malonester.

1. Benzoylcyanid und Aceton.

Eine Lösung von 2,6 gr Benzoylcyanid in 2 gr trocknem Aceton wird mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt. Es entsteht sehr bald ein kristallinischer Niederschlag, der sich als Natriumbenzoat erwies.

2. Benzoylcyanid und Acetophenon.

In eine Lösung von 2,6 gr Benzoylcyanid in 2,4 gr Acetophenon wird bei 0° bis zur Sättigung trockenes Salz-

säuregas eingeleitet. Hierauf wird das Reaktionsgefäss verschlossen. Es war starke Rotfärbung eingetreten. Nach vier Tagen wird in Eiswasser gegossen, mit überschüssiger Sodalösung versetzt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand lieferte 2,1 gr Acetophenon, die Sodalösung schied beim Ansäuern 1,2 gr Benzoësäure aus.

Natrium bewirkte gleichfalls keine Kondensation. Beim Eintragen in Wasser wurde das Keton unverändert zurückerhalten.

Keinen besseren Erfolg hatte die Verwendung von Aluminiumchlorid. Es bildet sich die $AlCl_3$-Acetophenonverbindung, die sich als zähe Masse abscheidet. Reaktion tritt nicht ein.

3. Benzoylcyanid und Malonester.

a) Durch gasförmige Salzsäure war eine Kondensation nicht zu erreichen.

b) In eine Lösung von 4 gr Malonester (1 Mol.) in trockenem Benzol wird 0.6 gr Natriumdraht (1 Mol.) eingetragen und die Mischung zur vollständigen Bildung von Natriummalonester einen Tag stehen gelassen. Sodann fügt man 3,4 gr Benzoylcyanid (1 Mol.) hinzu. Es tritt sofort Entwicklung von Blausäure ein. Nach zwei Tagen wird mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Dem ätherischen Auszug wurde Benzoësäure entzogen, und der Aetherrückstand ergab die unveränderte Menge Ester.

4. Benzoylcyanid, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

Schliesslich versuchte ich eine der Perkinschen Synthese analoge Reaktion herbeizuführen. Eine Mischung von 2,6 gr Benzoylcyanid, 1,6 gr Natriumacetat und 2,1 gr Essigsäureanhydrid wird eine Stunde auf 100° erhitzt. Es schien völlige Zersetzung eingetreten zu sein, da aus der

tiefbraun gefärbten Masse nur unerquickliche schmierige Substanzen erhalten wurden. Die Zersetzung tritt bereits gegen 50° ein; Versuche bei niederer Temperatur verliefen ergebnislos.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Halle a. S. auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Vorländer ausgeführt. — Herrn Prof. Dr. Vorländer spreche ich für seine liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Am 20. Februar 1886 bin ich, Leo Rosenthal, als Sohn des Kaufmanns Albert Rosenthal und seiner Ehefrau (†) Henriette, geb. Zadel, zu Halle a. S. geboren. Nach dreijährigem Besuche der ehemaligen Bürgerschule meiner Vaterstadt, kam ich auf die städtische Oberrealschule daselbst, die ich im Herbst 1905 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie an der Universität Halle zu widmen.

Am 11. Juli 1907 bestand ich das Verbandsexamen und am 27. Juli 1909 die Doktorprüfung.

Nach Beendigung meiner Doktorarbeit wurde ich als Assistent an der Herzogl. Anhaltischen Versuchsstation in Bernburg angestellt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten:

Dorn, Ebbinghaus †, Erdmann, Luedecke, Küster, Noll †, Schneidewind, Tubandt, Volhard, Vorländer.

Ihnen allen bin ich zu grossem Danke verpflichtet.